

[*t*BuSiO(ReO₄)₄], eine Modellverbindung für Metallocide auf Silicatoberflächen – Synthese aus dem stabilen Triol *t*BuSi(OH)₃ und Re₂O₇**

Von Norbert Winkhofer, Herbert W. Roesky*,
Mathias Noltemeyer und Ward T. Robinson

Professor Heinz Harnisch zum 65. Geburtstag gewidmet

Übergangsmetallocide auf Siliciumdioxid-Trägern finden als Katalysatoren in der petrochemischen Industrie ein breites Anwendungsgebiet^[1, 2]. Die Vorgänge an den jeweiligen Katalysatoroberflächen sind jedoch weitgehend unverstanden. Erschwert wird ihre Untersuchung durch die komplizierte Struktur derartiger Silicatoberflächen, was die Synthese geeigneter Modellspezies notwendig macht: So gelang es Feher et al.^[3, 4] mit dem heptameren Kondensationsprodukt von Cyclohexylsilanol, eine Reihe von Übergangsmetallderivaten kubischer Siloxane sowie deren Folgeprodukte herzustellen; ausgehend von formalen Kondensationsprodukten des Phenylsilantrioles konnten Shklover et al. und Struchkov et al. einen Cobalt- bzw. Nickelsiloxancluster strukturell charakterisieren^[5, 6].

Unser Interesse gilt seit einiger Zeit der Eignung von Di(*tert*-butyl)silanat als Anker für Metallkomplexfragmente. Geht man von Di(*tert*-butyl)silandiol aus, so können Metallkomplexfragmente mit Metallen in hohen und mittleren Oxidationsstufen verknüpft werden^[7].

Synthesen mit freien Silantriolen wurden unseres Wissens bisher nicht beschrieben, was insofern ein Manko ist, als diese Route und damit die erhaltenen Produkte der praktischen Herstellung von Siloxankatalysatoren und folglich auch deren Oberflächenmorphologie sehr nahe kommen sollten. Geeignete Silantriole waren jedoch bisher nicht verfügbar. Silantriole werden als Zwischenstufen bei der industriellen Siliconherstellung postuliert^[8]; aufgrund ihrer extremen Kondensationsneigung lassen sie sich jedoch, bis auf einige Silantriole mit großen organischen Resten^[9–12], meist nicht in Substanz isolieren. Ihre Darstellung ist teilweise aufwendig, manchmal lässt sich die Kondensation nur kurzzeitig unterdrücken. Die Herstellung über eine Hydrolysereaktion erfordert sehr spezielle Reaktionsbedingungen, wie im folgenden deutlich wird.

Bereits 1955 beschrieben Wiberg et al. die Hydrolyse von *t*BuSiCl₃^[13]. Sie erhielten die tetramere Verbindung (*t*BuSiO_{1.5})₄. Kürzlich wurde die gleiche Reaktion, aber unter anderen Bedingungen von P. D. Lickiss et al. durchgeführt; dabei entsteht das dimere [*t*Bu(OH)₂Si]₂O^[14]. Wir berichten hier über die Darstellung des primären Hydrolyseproduktes *t*BuSi(OH)₃ 1. Diese außergewöhnlich kondensationsstabile Verbindung fällt in einer einfachen Reaktion mit handelsüblichen Edukten in hoher Ausbeute an.

Zur Darstellung bedienten wir uns weitgehend der Methode von Takiguchi^[9]. *t*BuSiCl₃ wird in wasserfreiem Diethylether gelöst und unter Eiskühlung zu einer Emulsion von drei Moläquivalenten Wasser und Anilin getropft. Nach Entfernen des Hydrochlorids und Einengen des Filtrats kristallisiert 1 aus diesem in Form farbloser Kristalle, die Ausbeute beträgt 94 %. Die genaue Einhaltung der Reaktionsbedingungen ist hierbei entscheidend. 1 ist löslich in Wasser, Dimethylsulfoxid (DMSO) und Tetrahydrofuran, aber weitgehend unlöslich in Hexan oder Chloroform. Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]DMSO) beobachtet man zwei Signale

[δ = 0.85 (*t*Bu), 5.50 (OH)] und im ²⁹Si-NMR-Spektrum (D₂O) ein Singulett (δ = -38.8). Die Röntgenstrukturanalyse^[15] zeigt, daß 1 im Kristall über Wasserstoffbrücken verknüpft ist und gewellte Schichten bildet (Abb. 1). Bindende

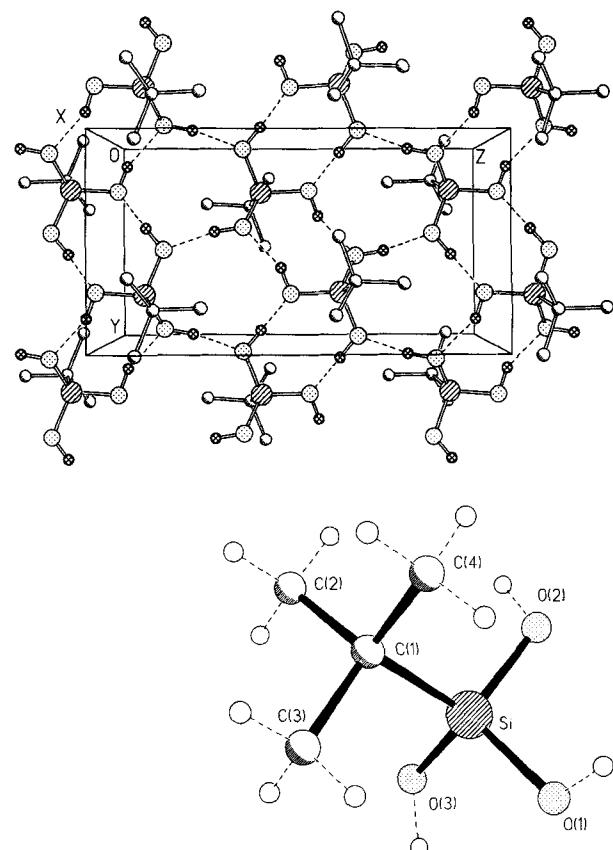
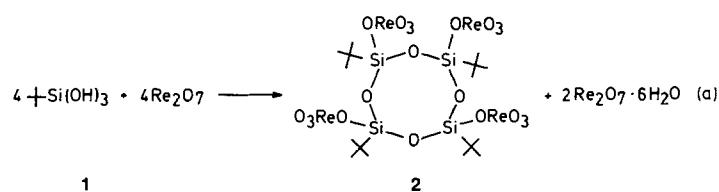


Abb. 1. Oben: Packung von 1 im Kristall. Die Kennzeichnung der Si-, O- und C-Atome stimmt mit dem unteren Teil der Abbildung überein. H-Atome sind hier als gerasterte Kugeln wiedergegeben. Unten: Struktur von 1 im Kristall. Bindungsängen und -winkel siehe Text.

Wechselwirkungen zwischen den Schichten werden durch die hydrophoben *tert*-Butylgruppen verhindert. In einer ähnlichen Schichtstruktur liegt auch Cyclohexylsilanol vor^[12]; (Me₃Si)₃CSi(OH)₃^[11] und (Me₃Si)₃SiSi(OH)₃^[11] hingegen bilden käfigartige Strukturen^[12]. Dies sind bisher die einzigen strukturell charakterisierten Silantriole. Die Si-O-Bindungsängen [161.3(4), 163.4(3), 163.1(4) pm] und Si-O-Si-Winkel [105.8(2), 110.5(2), 106.6(2)[°]] sind in Einklang mit bekannten Werten^[11, 12]. Die Wasserstoffatome konnten experimentell lokalisiert werden, die intermolekularen O-O-Abstände (O1 ··· O3 270.5, O1 ··· O2 270.4 pm) zeigen das Vorliegen starker Wasserstoffbrückenbindungen an.

Die Reaktion von 1 mit Re₂O₇ im Molverhältnis 2:1 führt unter Wasserabspaltung und Austausch von H gegen ReO₃ zu [*t*BuSiO(ReO₄)_n] (n = 3, 4) [Gl. (a)]. Als Reaktionsprodukt fällt ein feines graues, sehr lufotempfindliches Pulver an. Durch Kristallisation aus siedendem Acetonitril konnten



* Prof. Dr. H. W. Roesky, N. Winkhofer, Dr. M. Noltemeyer,
Prof. Dr. W. T. Robinson
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

klare, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** ($n = 4$) erhalten werden. Im Kristall sind alle ReO_3 - und $t\text{Bu}$ -Einheiten jeweils *cis*-ständig (Abb. 2)^[16]. Das zweite Reaktionsprodukt ($n = 3$) konnte massenspektrometrisch charakterisiert werden.

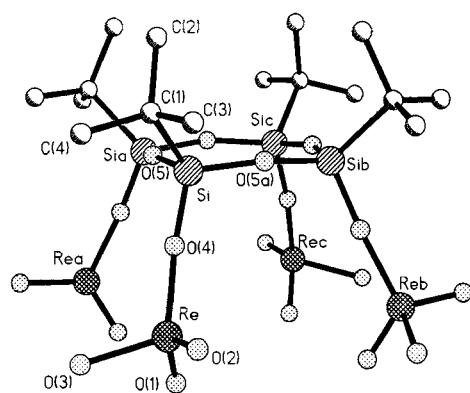


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall [16].

Aufgrund ^1H - und ^{29}Si -NMR-spektroskopischer Befunde nehmen wir an, daß **2** in Lösung rasch umlagert und bei der Kristallisation die thermodynamisch günstigste Modifikation entsteht. **2** ist unseres Wissens nach die erste definierte, strukturell gesicherte Übergangsmetallverbindung, die ausgehend von einem Silantriol dargestellt werden konnte. Sie zeigt damit einen neuen Weg zu löslichen metallhaltigen Silicaten auf.

Experimentelles

1: 25.0 g (0.13 mol) $t\text{BuSiCl}_3$ werden in ca. 100 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Diese Lösung tropft man zu einer Emulsion von 7.1 mL (0.39 mol) Wasser und 35.7 mL (36.5 g, 0.39 mol) Anilin in ca. 1.5 L wasserfreiem Diethylether im Verlauf einer Stunde unter Eiskühlung und starkem Rühren zu. Nach dem Zutropfen wird weitere 12 h gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird vom ausgefallenen Hydrochlorid abfiltriert, die klare Lösung destillativ (34 °C, 760 Torr) eingeengt, wobei bald kleine nadelförmige Kristalle ausfallen. Bei einem Restvolumen von ca. 200 mL wird der kristalline Niederschlag von 1 abfiltriert. Man erhält 12.4 g (0.09 mol) kristallines Produkt, aus dem zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden konnten. Die Restlösung wird bis auf wenige mL im Vakuum eingeengt. Man erhält weitere 4.3 g amorphes Produkt. Die Gesamtausbeute beträgt somit 16.7 g (0.12 mol; 94 %). Zers. 206 °C. Korrekte C,H-Analyse. MS (EI): m/z 136 [M^+]. IR (Nujol/KBr): ν [cm $^{-1}$] = 3100 w, 1038 w, 1010 w, 914 s, 886 s, 844 w, 808 w, 721 w. ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}, \text{TMS ext.}$): δ = 0.85 (s, 9H; $t\text{Bu}$), 5.50 (br s, 3H; OH); ^{29}Si -NMR (49 MHz, $\text{D}_2\text{O}, \text{TMS ext.}$): δ = -36.8.

2: 2.42 g Re_2O_7 (5.0 mmol) und 1.36 g **1** (10.0 mmol) werden in einem Kolben vorgelegt, in 40 mL Toluol suspendiert und anschließend 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält so eine weiß-graue Suspension mit einigen Tropfen einer

schwarzen öligen Substanz (0.77 g). Diese läßt sich durch Filtration abtrennen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein gelbliches Öl, aus dem spontan bei Verreiben mit 5 mL Pentan ein weißer Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert und 3 d bei 10^{-2} Torr und Raumtemperatur getrocknet. Man erhält 1.73 g einer hellgrauen feinpulvigen Substanz, was einer Ausbeute von 1.2 mmol (49 %) entspricht. Durch Extraktion mit siedendem Acetonitril und anschließende Kristallisation bei Raumtemperatur konnten quaderförmige Einkristalle erhalten werden. **2** zersetzt sich ab 138 °C. Korrekte C,H-Analyse. MS (EI): m/z 1347 (35%) [$M - t\text{Bu}^+$], 57 (100) [$t\text{Bu}^+$]. IR (Nujol/KBr): ν [cm $^{-1}$] = 1261 s, 1095 s, 1018 s, 955 w, 800 s, 722 hw. ^1H -NMR (400 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}, \text{TMS ext.}$): δ = 0.95–1.05 (m, 10H; $t\text{Bu}$), 1.05–1.15 (m, 9H; $t\text{Bu}$); ^{29}Si -NMR (79 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}, \text{TMS ext.}$): δ = -52.89 – 59.22 (m).

Eingegangen am 26. August 1991 [Z 4891]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1, 138385-77-0; **2**, 138407-44-0; $t\text{BuSiCl}_3$, 18171-74-9.

- [1] Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharov, *Catalysis by Supported Complexes*, Elsevier, New York, 1981; T. Setyama, K. Tanabe, *New Horizons in Catalysis*, Elsevier, New York, 1980.
- [2] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420–422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 394–395.
- [3] F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3850–3852.
- [4] F. J. Feher, D. A. Newmann, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741–1748; F. J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1689–1694.
- [5] Yu. E. Ovchinnikov, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, M. M. Levitsky, A. A. Zhdanov, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 253–267.
- [6] M. M. Levitsky, O. I. Schegolikhina, A. A. Zhdanov, V. A. Igonin, Yu. E. Ovchinnikov, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 199–210.
- [7] H. W. Roesky, A. Mazzah, D. Hesse, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 519–521.
- [8] Ullmanns Enzykl. Tech. Chem. 4. Aufl. **1982**, *21*, 511–543.
- [9] T. Takiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2359–2361.
- [10] Z. Michalska, Z. Lasocki, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **1971**, *19*, 757–763.
- [11] S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, R. I. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 287–295.
- [12] H. Ishida, J. L. Koenig, K. C. Gardner, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5748–5751.
- [13] E. Wiberg, W. Simmler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 330–344.
- [14] P. D. Lickiss, S. A. Lister, A. D. Redhouse, C. J. Wisener, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 173–174.
- [15] 1: $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$, Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, $a = 9.192(2)$, $b = 6.715(1)$, $c = 12.758(2)$ Å, $\beta = 91.10(2)^\circ$, (Stoe-AED 2, Rev. 6.2), $\text{Mo}_{K\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$ Å), $V = 787.4(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15 \text{ Mg m}^{-3}$, $R = 5.74$, $R_w = 6.32\%$ für 726 beobachtete Reflexe mit $F > 3.0\sigma(F)$. Aus der Differenz-Fouriersynthese ergaben sich Hinweise auf die Wasserstoffatome, sie wurden geometrisch positioniert und unter Verwendung eines Reiter-Modells verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55829, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] 2: $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{ReSi}$, Raumgruppe $P4/n$, tetragonal, $a = 13.260(2)$, $b = 10.500(2)$ Å, (Stoe-Huber R3m/V), $\text{Mo}_{K\alpha}$ ($\lambda = 0.71073$ Å), $V = 1846.2(5)$ Å 3 , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.528 \text{ Mg m}^{-3}$. Die schlechte Qualität der Kristalle läßt eine gute Verfeinerung nicht zu, weitere Strukturdaten werden daher hier nicht mitgeteilt.